

Our Ref.:

KOY-28 -

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

- - - - -x  
In re Application of: :  
A. Nakajima, et al :  
Serial No.: :  
Filed: Concurrently herewith :  
For: IMAGE RECORDING METHOD AND :  
IMAGE RECORDING APPARATUS :  
- - - - -x


March 16, 2004

Commissioner of Patents  
P.O. BOX 1450  
Alexandria VA 222313-1450

S i r :

With respect to the above-captioned application,  
Applicant(s) claim the priority of the attached application(s) as  
Provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,

  
MUSERLIAN, LUCAS AND MERCANTI  
Attorneys for Applicants  
475 Park Avenue South  
New York, NY 10016  
(212) 661-8000

Enclosed: Certified Priority Document, Japanese Patent  
Application No. 2003-091110 filed March 28, 2003.



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                    2 0 0 3 年    3 月 2 8 日  
Date of Application:

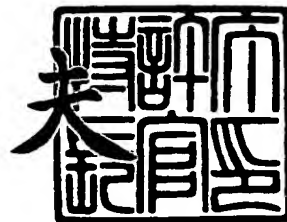
出 願 番 号                    特 願 2 0 0 3 - 0 9 1 1 1 0  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                    [ J P 2 0 0 3 - 0 9 1 1 1 0 ]

出      願      人                    コニカミノルタホールディングス株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    2 月    6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 DKY01138

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B41J 2/01

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式会社内

    【氏名】 仲島 厚志

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 コニカ株式会社内

    【氏名】 ▲浜▼田 州太

【特許出願人】

    【識別番号】 000001270

    【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100090033

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 荒船 博司

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 027188

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像記録方法、画像記録装置及び紫外線硬化型インク

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

インクジェット方式の記録ヘッドにより、紫外線硬化型インクを記録媒体上に吐出して画像を形成し、次いで紫外線を照射することにより、前記記録媒体上に着弾したインクを硬化、定着させる画像記録方法であって、

画像形成時における前記記録ヘッドの吐出条件は、前記記録媒体の種類毎に複数記憶される前記吐出条件の中から、使用される前記記録媒体の種類に応じて選択されることを特徴とする画像記録方法。

【請求項 2】

請求項 1 記載の画像記録方法において、

前記吐出条件が、前記記録媒体の種類に応じて設定された、入力信号に対する各色のインク吐出量を決めるトーンカーブであることを特徴とする画像記録方法。

【請求項 3】

請求項 2 記載の画像記録方法において、

前記紫外線硬化型インクが非水性インクである場合には、光沢度が所定値よりも大きい前記記録媒体に対しては、前記紫外線硬化型インクが水性インクである場合と比較して、ハイライト部の出力係数を低減したトーンカーブを用いることを特徴とする画像記録方法。

【請求項 4】

請求項 1 記載の画像記録方法において、

前記吐出条件が、前記記録媒体の種類に応じて設定された、入力信号の総和に対する 1 画素当たりのインク吐出量の総和を決めるインク制限量であることを特徴とする画像記録方法。

【請求項 5】

請求項 4 記載の画像記録方法において、

前記紫外線硬化型インクが水性インクである場合には、光沢度が所定値よりも

小さい前記記録媒体に対しては、前記紫外線硬化型インクが非水性インクである場合と比較して、インク制限量を減らすことを特徴とする画像記録方法。

**【請求項 6】**

請求項 1～5 のいずれか一項に記載の画像記録方法において、

光沢センサにより前記記録媒体の種類を識別し、前記識別された前記記録媒体の種類に応じる前記吐出条件を選択することを特徴とする画像記録方法。

**【請求項 7】**

インクジェット方式の記録ヘッドにより、紫外線硬化型インクを記録媒体上に吐出して画像を形成し、次いで紫外線を照射することにより、前記記録媒体上に着弾したインクを硬化、定着させる画像記録装置であって、

前記記録媒体の種類を入力する入力装置と、

前記記録媒体の種類毎の吐出条件を記憶する記憶部と、

前記入力部の入力結果に基づいて、使用される前記記録媒体の種類を認識し、前記認識された種類に応じる前記吐出条件を選択して前記記録ヘッドを制御する制御装置とを備えることを特徴とする画像記録装置。

**【請求項 8】**

請求項 7 記載の画像記録装置において、

前記記憶部には、前記吐出条件として、前記記録媒体の種類に応じて設定された、入力信号に対する各色のインク吐出量を定める複数のトーンカーブが記憶されていることを特徴とする画像記録装置。

**【請求項 9】**

請求項 7 記載の画像記録装置において、

前記記憶部には、前記吐出条件として、前記記録媒体の種類に応じて設定された、入力信号の総和に対するインク吐出量の総和を決める複数のインク制限量が記憶されていることを特徴とする画像記録装置。

**【請求項 10】**

請求項 7～9 のいずれか一項に記載の画像記録装置において、

前記入力装置は、前記記録媒体の光沢を検出する光沢センサであることを特徴とする画像記録装置。

**【請求項 11】**

請求項 1～6 のいずれか一項に記載の画像記録方法で用いられる紫外線硬化型インクであって、

光重合性化合物としてオキセタン環を持つカチオン重合性のインクであることを特徴とする紫外線硬化型インク。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、画像記録方法、画像記録装置及び紫外線硬化型インクに係り、特に紫外線が照射されることにより記録媒体上に画像を定着させる画像記録方法、画像記録装置及び紫外線硬化型インクに関する。

**【0002】****【従来の技術】**

特別なインク受像層を持たない記録媒体に対して画像を記録できる方式として、紫外線硬化型インクを用いる UV インクジェット記録方式が知られている。この UV インクジェット記録方式であると、記録媒体上に紫外線硬化型インクを吐出させた後に、紫外線を照射することにより、紫外線硬化型インクを硬化、定着させて、記録媒体上に画像を記録している（例えば特許文献 1、2 参照）。このように、特別な加工が施されていない記録媒体に対しても、紫外線硬化型インクを定着できるため、多種類の記録媒体に画像を記録することが可能である。UV インクジェット記録方式に適応できる記録媒体としては、例えば、印刷用紙、コピー紙、合成紙、各種プラスチックフィルム、金属類、木材、ガラス、布類など、紫外線硬化を阻害する化合物を含まない記録媒体が挙げられる。

**【0003】****【特許文献 1】**

特開平 6-200204 号公報

**【特許文献 2】**

特開 2000-504778 号公報

**【0004】**

**【発明が解決しようとする課題】**

ここで、紫外線硬化型インクは、記録媒体上に着弾してから紫外線が照射されるまでの間、つまり硬化する以前は記録媒体上で広がってしまう。このインクの広がり具合は、インク吸収性やインク親和性等の各記録媒体の特性により決められるため、記録媒体の種類が異なれば、紫外線照射時のドット径及びドット形状が異なってしまう、種類毎に画質がばらついてしまう。

**【0005】**

本発明の課題は、種類の異なる記録媒体であっても画質の安定化を図ることである。

**【0006】****【課題を解決するための手段】**

請求項1記載の発明は、

インクジェット方式の記録ヘッドにより、紫外線硬化型インクを記録媒体上に吐出して画像を形成し、次いで紫外線を照射することにより、前記記録媒体上に着弾したインクを硬化、定着させる画像記録方法であって、

画像形成時における前記記録ヘッドの吐出条件は、前記記録媒体の種類毎に複数記憶される前記吐出条件の中から、使用される前記記録媒体の種類に応じて選択されることを特徴としている。

**【0007】**

請求項1記載の発明によれば、記録媒体の種類毎に複数記憶される吐出条件の中から、使用される前記記録媒体の種類に応じて、画像形成時における吐出条件が選択されるので、画像記録に用いられる記録媒体の種類に最適な吐出条件でインクを吐出することができ、表面特性の異なる様々な種類の記録媒体を用いても、安定した出力濃度特性、階調性を得ることができる。特に、使用される可能性のある記録媒体の種類毎の吐出条件を、いずれの記録媒体においても安定した画質が得られるように設定し、記憶していれば、記録媒体の種類毎に画質がばらつくことなく、画質を安定化することができる。

**【0008】**

請求項2記載の発明は、請求項1記載の画像記録方法において、

前記吐出条件が、前記記録媒体の種類に応じて設定された、入力信号に対する各色のインク吐出量を決めるトーンカーブであることを特徴としている。

【0009】

請求項2記載の発明によれば、吐出条件としてトーンカーブを用いた場合においても、予め記録媒体の種類に好適なトーンカーブを作成し、記憶しておくことにより、画像が記録される記録媒体の種類に最適なトーンカーブが選択されて、そのトーンカーブに応じるようにインクが吐出される。したがって、記録媒体の種類毎に画質がばらつくことなく、画質を安定化することができる。

【0010】

請求項3記載の発明は、請求項2記載の画像記録方法において、

前記紫外線硬化型インクが非水性インクである場合には、光沢度が所定値よりも大きい前記記録媒体に対しては、前記紫外線硬化型インクが水性インクである場合と比較して、ハイライト部の出力係数を低減したトーンカーブを用いることを特徴としている。

【0011】

紫外線硬化型インクが非水性インクである場合、水性インクである場合よりも表面張力が高いために、光沢度が所定値よりも大きい記録媒体に対してはハイライト部分のドットゲイン量が大きいため低濃度の階調性を得ることが難しい。しかしながら、請求項3記載の発明のように、紫外線硬化型インクが非水性インクである場合には、光沢度が所定値よりも大きい記録媒体に対しては、紫外線硬化型インクが水性インクである場合と比較して、ハイライト部の出力係数を低減したトーンカーブを用いるので、低濃度部分であっても階調性を得ることができる。

【0012】

請求項4記載の発明は、請求項1記載の画像記録方法において、

前記吐出条件が、前記記録媒体の種類に応じて設定された、入力信号の総和に対する1画素当たりのインク吐出量の総和を決めるインク制限量であることを特徴としている。

【0013】



請求項 4 記載の発明によれば、吐出条件として、1 画素当たりのインク吐出量の総和を決めるインク制限量を用いた場合においても、予め記録媒体の種類に最適なインク制限量を設定し、記憶しておくことにより、画像が記録される記録媒体の種類に最適なインク制限量が選択されて、そのインク制限量に応じるようにインクが吐出される。したがって、記録媒体の種類毎に画質がばらつくことなく、画質を安定化することができる。

#### 【0014】

請求項 5 記載の発明は、請求項 4 記載の画像記録方法において、

前記紫外線硬化型インクが水性インクである場合には、光沢度が所定値よりも小さい前記記録媒体に対しては、前記紫外線硬化型インクが非水性インクである場合と比較して、インク制限量を減らすことを特徴としている。

#### 【0015】

紫外線硬化型インクが水性インクである場合、非水性インクである場合よりも浸透性が高いために、光沢度が所定値よりも小さい記録媒体であると、記録媒体内に浸透しコックリングなどが生じてしまう。しかしながら、請求項 5 記載の発明のように、紫外線硬化型インクが水性インクである場合には、光沢度が所定値よりも小さい記録媒体に対しては、紫外線硬化型インクが非水性インクである場合と比較して、インク制限量を減らしているので、記録媒体内に浸透する量も減らすことができ、コックリングの発生を防止することができる。

#### 【0016】

請求項 6 記載の発明は、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の画像記録方法において、

光沢センサにより前記記録媒体の種類を識別し、前記識別された前記記録媒体の種類に応じる前記吐出条件を選択することを特徴としている。

#### 【0017】

請求項 6 記載の発明によれば、光沢センサにより記録媒体の種類を識別し、識別された記録媒体の種類に応じる吐出条件を選択するので、記録媒体の種類を使用者が入力しなくとも自動で記録媒体の種類を認識できる。特に、上記した出力濃度特性及び階調性と、光沢とは相関しているので、光沢を基準にすることによ

り、記録媒体の種類を効率的に識別することができる。

#### 【0018】

請求項7記載の発明は、

インクジェット方式の記録ヘッドにより、紫外線硬化型インクを記録媒体上に吐出して画像を形成し、次いで紫外線を照射することにより、前記記録媒体上に着弾したインクを硬化、定着させる画像記録装置であって、

前記記録媒体の種類を入力する入力装置と、

前記記録媒体の種類毎の吐出条件を記憶する記憶部と、

前記入力部の入力結果に基づいて、使用される前記記録媒体の種類を認識し、前記認識された種類に応じる前記吐出条件を選択して前記記録ヘッドを制御する制御装置とを備えることを特徴としている。

#### 【0019】

請求項7記載の発明によれば、制御装置が、入力部の入力結果に基づいて、記録媒体の種類を認識し、その種類に応じる吐出条件を選択して記録ヘッドを制御するので、請求項1記載の発明と同等の作用、効果を奏することができる。

#### 【0020】

請求項8記載の発明は、請求項7記載の画像記録装置において、

前記記憶部には、前記吐出条件として、前記記録媒体の種類に応じて設定された、入力信号に対する各色のインク吐出量を定める複数のトーンカーブが記憶されていることを特徴としている。

#### 【0021】

請求項8記載の発明によれば、請求項2記載の発明と同等の作用、効果を奏することができる。

#### 【0022】

請求項9記載の発明は、請求項7記載の画像記録装置において、

前記記憶部には、前記吐出条件として、前記記録媒体の種類に応じて設定された、入力信号の総和に対するインク吐出量の総和を決める複数のインク制限量が記憶されていることを特徴としている。

#### 【0023】

請求項 9 記載の発明によれば、請求項 4 記載の発明と同等の作用、効果を奏することができる。

**【0024】**

請求項 10 記載の発明は、請求項 7～9 のいずれか一項に記載の画像記録装置において、

前記入力装置は、前記記録媒体の光沢を検出する光沢センサであることを特徴としている。

**【0025】**

請求項 10 記載の発明によれば、請求項 6 記載の発明と同等の作用、効果を奏することができる。

**【0026】**

請求項 11 記載の発明は、請求項 1～6 記載のいずれか一項に記載の画像記録方法で用いられる紫外線硬化型インクであって、

光重合性化合物としてオキセタン環を持つカチオン重合性のインクであることを特徴としている。

**【0027】**

請求項 11 記載の発明によれば、光重合性化合物としてオキセタン環を持つカチオン重合性のインクを請求項 1～6 記載のいずれか一項に記載の画像記録方法に用いたとしても、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の発明と同等の作用、効果を奏することができる。

**【0028】**

**【発明の実施の形態】**

以下、本発明の実施形態を、図 1～図 4 を参照して説明する。

図 1 は画像記録装置 1 の要部構成を表す正面図であり、画像記録装置 1 は、記録媒体 P の搬送方向に対して直交する方向に記録ヘッド 2 を走査させながら、紫外線硬化型インクにより画像を形成するシリアル方式のインクジェット記録装置である。この画像記録装置 1 には、図 1 に示すように、記録媒体 P を下方から支持するプラテン 3 が設けられており、このプラテンにより支持された記録媒体 P は、図示しない搬送装置によって搬送させられるようになっている。

## 【0029】

記録媒体Pとしては、非吸収性記録媒体であっても吸収性記録媒体のいずれかを用いることが可能である。ここで、非吸収性とは、インク組成物（単にインクという。）を吸収しないということであるが、本発明においては、ブリストウ法におけるインクの転移量が、 $0.1\text{ ml/mm}^2$ 未満である場合、実質的に $0\text{ ml/mm}^2$ であるような記録媒体を非吸収性記録媒体とし、それ以外の記録媒体を吸収性記録媒体とする。

## 【0030】

非吸収性記録媒体としては、例えば、通常のコート紙、コート紙などの他、いわゆる軟包装に用いられる各種非吸収性のプラスチック及びそのフィルムを用いることができる。各種プラスチックフィルムとしては、例えば、PETフィルム、OPSフィルム、OPPフィルム、ONyフィルム、PEフィルム、TACフィルムが挙げられる。その他のプラスチックとしては、例えば、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ABS樹脂、ポリアセタール、PVA、ゴム類などが挙げられる。そして、これら非吸収性記録媒体として好ましいものは、表面エネルギーが $35\text{ mN/m}$ ～ $60\text{ mN/m}$ の範囲に収まるものであるが、さらに好ましいものは、 $40\text{ mN/m}$ ～ $60\text{ mN/m}$ の範囲に収まるものである。

吸収性記録媒体としては、例えば普通紙（コピー用紙）、上質紙などが挙げられる。

## 【0031】

また、プラテン3の上方には、記録媒体Pの搬送方向に対して直交する方向（走査方向A）に延在する一対のガイドレール（図示省略）が設けられている。このガイドレールには、キャリッジ5が走査方向Aに往復自在に支持されている。

## 【0032】

キャリッジ5には、各色毎のインク（Y：イエロー、M：マゼンタ、C：シアン、K：ブラック）を吐出する複数のシリアル方式の記録ヘッド2が、プラテン3により支持された記録媒体Pと吐出面21とが対向するように搭載されている。この記録ヘッド2の内部には、インクを加熱し温度調節するインク用ヒータ22（図3参照）が設けられている。また、記録ヘッド2の吐出面21には、イン

クを吐出する複数のノズルが、記録媒体Pの搬送方向に沿って直線状に配列されており、このノズルから吐出されるインク滴量は4 p l ~ 80 p l に設定されている。1画素あたりに撃ち込むインク滴量を制御することで、記録媒体Pに着弾、硬化した際の総インク膜厚を任意に調整可能である。好ましい態様としては、1色当たりのインク膜厚最大値を4  $\mu$  m ~ 20  $\mu$  mに収めることで、インクの総膜厚を8  $\mu$  m ~ 60  $\mu$  m以内に収めることができ、記録媒体P全体の質感が変化することを抑制できる。ここで、総インク膜厚とは、記録媒体Pに吐出されたインクの膜厚の最大値を意味し、単色でも、それ以外の2色重ね（2次色）、3色重ね、4色重ね（白インクベース）のインクジェット記録方式で記録を行った場合でも総インク膜厚の意味するところは同様である。

#### 【0033】

また、キャリッジ5における記録ヘッド2の両側方には、記録媒体Pに着弾したインクを硬化させるための照射装置6が遮光材7を介して設けられている。照射装置6には、記録媒体Pに対して光を照射する光源61が配置されている。つまり、キャリッジ5が往動及び復動のいずれの走査動作においても、記録ヘッド2の走査方向Aの下流側に光源61が位置するようになっているため、往動及び復動のいずれかの一度の走査で、記録ヘッド2から記録媒体Pにインクが吐出されたとしても、着弾直後のインクに光を照射して硬化させることができるようになっている。

#### 【0034】

ここで、光源61としては、紫外線、電子線、X線、可視光、赤外光などを照射する様々な光源を用いることが可能であるが、硬化性、コスト等を考慮すると紫外線を照射する光源が好ましい。そして、紫外線を照射する光源としては、例えば、蛍光灯、水銀ランプ、メタルハイドランプ、LED等が挙げられる。

#### 【0035】

キャリッジ5における記録ヘッド2と照射装置6の間には、記録媒体Pの光沢を検出するための光沢センサ4が配置されている。光沢センサ4は、発光素子から光を記録媒体Pに当てて、その反射光を受光素子で受けることで、その記録媒体Pの光沢値を検出することにより記録媒体Pの種類を認識ものであり、本実

施形態では、例えば、図2のような特性を示す光沢センサ（オムロン株式会社製）を用いている。

#### 【0036】

次に、図3を参照して画像記録装置1における主制御装置について説明する。図3は画像記録装置1の主制御装置を表すブロック図である。

#### 【0037】

画像記録装置1には、図3に示すように、各駆動部を制御する制御装置10が設けられている。制御装置10には、画像形成時における指示が入力される入力部11、搬送装置の駆動源12、キャリッジ5のキャリッジ駆動源51、光沢センサ4、インク用ヒータ22、記憶部13、記録ヘッド2、光源61が電氣的に接続されている。なお、制御装置10には、これら以外にも画像記録装置1の各駆動部などが接続されている。

#### 【0038】

そして、制御装置10は、入力部11からの指示に基づいて、記憶部13中に書き込まれている制御プログラムや制御データに従い各種機器を制御するようになっている。

#### 【0039】

記憶部13には、画像形成の動作に必要なプログラムを記憶するとともに、画像記録装置1で使用される可能性のある記録媒体Pの種類毎の吐出条件及び照射条件が記憶されている。

吐出条件とは、記録媒体Pの種類が異なっていたとしても、硬化後のインクのドット径や形状が一定となるように、各記録ヘッド2のインク制限量やトーンカーブ、温度等の各種パラメータを記録媒体Pの種類毎に設定したものである。

#### 【0040】

トーンカーブとは、画像の階調度合いをカーブにより調整することで、入力信号に対する各色の出力信号の出力値を決定するものである。つまり、トーンカーブにより出力値が決定されるために、各色のインク吐出量が決定される。ここで、紫外線硬化型インクが非水性インクである場合、水性インクである場合よりも表面張力が高いために、光沢度が所定値よりも大きい記録媒体Pに対してはハイ

ライト部分のドットゲイン量が大きいと低濃度の階調性を得ることが難しい。このため、紫外線硬化型インクが非水性インクである場合には、光沢度が所定値よりも大きい記録媒体Pに対しては、紫外線硬化型インクが水性インクである場合と比較して、ハイライト部の出力係数を低減したトーンカーブを用いるようにすれば、低濃度部分であっても階調性を得ることができる。

#### 【0041】

インク制限量とは、各色に対する入力信号の総和を基にして、全ての記録ヘッド2から1画素あたりに吐出されるインク吐出量の制限値のことをいう。例えば非吸収性記録媒体等の光沢性の高い記録媒体Pと、吸収性記録媒体等の光沢性の低い記録媒体Pであったら、ドット径、ドット形状の均一化及びコックリングや皺の抑制を踏まえると、光沢性の低い記録媒体Pの方が、光沢性の高い記録媒体Pよりも、インク制限量を押さえないといけない。

#### 【0042】

また、紫外線硬化型インクが水性インクである場合、非水性インクである場合よりも浸透性が高いために、光沢度が所定値よりも小さい記録媒体Pであると、記録媒体P内に浸透しコックリングなどが生じてしまう。このため、紫外線硬化型インクが水性インクである場合には、光沢度が所定値よりも小さい記録媒体Pに対しては、紫外線硬化型インクが非水性インクである場合と比較して、インク制限量を減らすようにすれば、記録媒体P内に浸透する量も減らすことができ、コックリングの発生を防止することができる。

#### 【0043】

吐出時におけるインクの温度は、安定してインクを吐出するために、少なくとも35℃～100℃の範囲に収められていることが好ましい。また、インク温度の制御幅としては、設定温度±5℃、好ましくは設定温±2℃、さらに好ましくは設定温度±1℃である。

#### 【0044】

照射条件には、インクを記録媒体Pに着弾してから紫外線を照射するまでの照射開始時間が含まれる。照射開始時間は、非吸収性記録媒体よりも吸収性記録媒体の方が長時間に設定されていることが好ましい。具体的には、非吸収性記録媒

体の場合には、インク着弾後 0.001 秒～0.6 秒の範囲に収められていることが好ましく、吸収性記録媒体の場合には、0.01 秒～2 秒の範囲に収められていることが好ましい。

#### 【0045】

なお、吐出条件及び照射条件は、実際には、テストパッチを出力、評価することにより、各記録媒体毎に最適なパラメータが求められ、その各パラメータが記憶部 13 に記憶されている。そして、照射条件における照射開始時間は、上記の範囲内に紫外線が照射されるように、キャリッジ 5 の走査速度が、非吸収性記録媒体及び吸収性記録媒体の両者に対して最適な値が設定され記憶されている。

#### 【0046】

次に、本実施形態で用いられる紫外線硬化性インクについて説明する。紫外線硬化性インクとしては、少なくとも重合性モノマー、光開始剤等を含むものが好ましい。

#### 【0047】

重合性モノマーとしては、ラジカル重合性モノマー、カチオン重合性モノマー等が好ましい。ラジカル重合性モノマーとしては、例えば、イソアミルアクリレート、ステアリルアクリレート、ラウリルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、イソミルスチルアクリレート、イソステアリルアクリレート、2-エチルヘキシルジグリコールアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、プトキシエチルアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリブチレングリコールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-アクリロイロキシエチルコハク酸、2-アクリロイロキシエチルフタル酸、2-アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチル-フタル酸、ラクトン変性可とう性アクリレート、t-ブチル



シクロヘキシルアクリレート等の単官能モノマー、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ビスフェノールAのEO付加物ジアクリレート、ビスフェノールAのPO付加物ジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート等の二官能モノマー、トリメチロールプロパントリアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、グリセリンプロポキシトリアクリレート、カウプロラクトン変性トリメチロールプロパンアクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラアクリレート、カプロラクタム変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の三官能以上の多官能モノマーなど、各種（メタ）アクリレートモノマーが使用できる。

#### 【0048】

そして、ラジカル重合性モノマーとしては、単官能、二官能、三官能以上の多官能モノマーを併用することが好ましい。単官能モノマーは硬化地の収縮率を下げる効果が大きく、また低粘度でインクジェット記録時の吐出安定性が得られやすい。二官能モノマーは適度な感度と様々な記録媒体Pへの接着性に優れる。三官能以上の多官能モノマーは、感度及び硬化後の膜強度が得られる。これら単官能、二官能、三官能以上の多官能モノマーを併用することで、硬化収縮によるカールや波うちの防止、記録媒体Pへの接着性・追従性、好感度化が達成される。特に、画像記録後における記録媒体P自体を収縮させるシュリンクフィルムの場合に非常に有効である。

#### 【0049】

単官能モノマーはインク組成物全体の5～40質量%、二官能モノマーは5～40質量%、三官能以上の多官能モノマーは5～30%質量%含有させることが

好ましい。併用する重合性モノマーは、その溶解性パラメータ（SP値）の最大値と最小値の差が、1以上である組み合わせが、様々な記録媒体Pへの接着性、硬化収縮起因のカールを防止する点で好ましく、さらに好ましくは1.5以上である組み合わせである。

#### 【0050】

なお、感作性、皮膚刺激性、眼刺激性、変異原性、毒性などの観点から、上記モノマーのなかでも、特にイソアミルアクリレート、ステアリルアクリレート、ラウリルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、イソミルステルアクリレート、イソステアリルアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシプロピレングリコールアクリレート、イソボルニルアクリレート、ラクトン変性可とう性アクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、グリセリンプロポキシトリアクリレート、カウプロラクトン変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラアクリレート、カプロラクタム変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートが好ましい。

#### 【0051】

さらにこの中でも、ステアリルアクリレート、ラウリルアクリレート、イソステアリルアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、イソボルニルアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、グリセリンプロポキシトリアクリレート、カウプロラクトン変性トリメチロールプロパントリアクリレート、カプロラクタム変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートが特に好ましい。

#### 【0052】

カチオン重合性モノマーとしては、各種公知のカチオン重合性のモノマーを併

用できる。例えば、特開平6-9714号公報、特開2001-31892号公報、特開2001-40068号公報、特開2001-55507号公報、特開2001-310938号公報、特開2001-310937号公報、特開2001-220526号公報に例示されているエポキシ化合物、ビニルエーテル化合物などが挙げられる。

#### 【0053】

エポキシド化合物としては、芳香族エポキシド、脂環式エポキシド、脂肪族エポキシド等が好ましい。芳香族エポキシドの好ましいものとしては、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノール或いはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるジ或いはポリグリシジルエーテルであり、例えば、ビスフェノールA或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールA或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル並びにノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしてはエチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

#### 【0054】

脂環式エポキシドの好ましいものとしては、少なくとも1個のシクロヘキセン又はシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られる。シクロヘキサンオキサイド又はシクロペンテンオキサイド含有物が好ましい。

#### 【0055】

脂肪族エポキシドの好ましいものとしては、脂肪族多価アルコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル等があり、その代表例としては、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテル又は1,6-ヘキサンジオール、ジグリシジルエーテル等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル、グリセリン或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はトリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール或いはその

アルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル等が挙げられる。ここで、アルキレンオキサイドとしてはエチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

#### 【0056】

これらのエポキシドのうち、速硬化性を考慮すると、芳香族エポキシド及び脂環式エポキシドが好ましく、特に脂環式エポキシドが好ましい。本発明においては、上記エポキシドの1種を単独で使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

#### 【0057】

ビニルエーテル化合物としては、例えばエチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジ又はトリビニルエーテル化合物、エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、イソプロベニルエーテル、 $\alpha$ -プロピレンカーボネート、トデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物等が挙げられる。

#### 【0058】

これらビニルエーテル化合物のうち、硬化性、密着性、表面硬度を考慮すると、ジ又はトリビニルエーテル化合物が好ましく、特にジビニルエーテル化合物が好ましい。本発明では、上記ビニルエーテル化合物の1種を単独で使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

#### 【0059】

本発明に用いられる紫外線硬化型インクとしては、上記モノマーの中でも、酸

素重合阻害のないカチオン重合性モノマーが好ましく、さらにはオキセタン環を有する化合物を用いることが硬化性の点でも好ましい。特に、オキセタン環 60～95 質量%、オキシラン基を有する化合物 5～40 質量%、ビニルエーテル化合物 0～40 質量%を含む併用系が硬化性・吐出安定性の点で好ましい。

#### 【0060】

オキセタン化合物は、オキセタン環を有する化合物のことであり、特開 2001-220526 号公報、特開 2001-310937 号公報に紹介されているような公知のあらゆるオキセタン化合物を使用できる。

#### 【0061】

オキセタン環を 5 個以上有する化合物を使用すると、組成物の粘性が高くなるため、取扱いが困難になったり、又組成物のガラス転移温度が高くなるため、得られる硬化物の粘着性が十分でなくなってしまうという問題が生じる。よって、本発明で使用するオキセタン環を有する化合物は、オキセタン環を 1～4 個有する化合物が好ましい。

#### 【0062】

1 個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式 (1) で示される化合物等が挙げられる。

#### 【0063】

##### 【化 1】



#### 【0064】

式 (1) において、R1 は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数 1～6 個のアルキル基、炭素数 1～6 個のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基又はチエニル基である。R2 は、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数 1～6 個のアルキル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチ

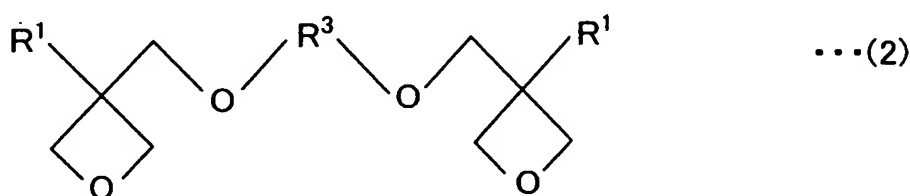
ルー 2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基或いは 3-ブテニル基等の炭素数 2～6 個のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基或いはフェノキシエチル基等の芳香環を有する基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基或いはブチルカルボニル基等の炭素数 2～6 個のアルキルカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基或いはブトキシカルボニル基等の炭素数 2～6 個のアルコキシカルボニル基、又はエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基或いはペンチルカルバモイル基等の炭素数 2～6 個の N-アルキルカルバモイル基等である。本発明で使用するオキセタン化合物としては、1 個のオキセタン環を有する化合物を使用することが、得られる組成物が粘着性に優れ、低粘性で作業性に優れるため、特に好ましい。

## 【0065】

次に、2 個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式 (2) で示される化合物等が挙げられる。

## 【0066】

## 【化 2】



## 【0067】

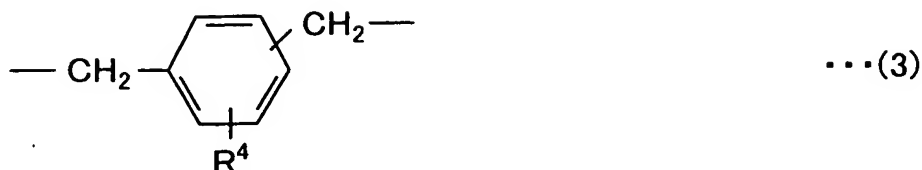
式 (2) において、R1 は、前記一般式 (1) におけるものと同様の基である。R3 は、例えば、エチレン基、プロピレン基或いはブチレン基等の線状或いは分枝状アルキレン基、ポリ (エチレンオキシ) 基或いはポリ (プロピレンオキシ) 基等の線状或いは分枝状ポリ (アルキレンオキシ) 基、プロペニレン基、メチルプロペニレン基或いはブテニレン基等の線状或いは分枝状不飽和炭化水素基、カルボニル基、カルボニル基を含むアルキレン基、カルボキシル基を含むアルキレン基、又はカルバモイル基を含むアルキレン基等である。

## 【0068】

又、R<sup>3</sup>は、下記式(3)、(4)及び(5)で示される基から選択される多価基でもある。

【0069】

【化3】

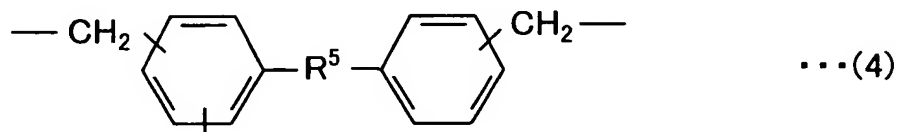


【0070】

式(3)において、R<sup>4</sup>は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基或いはブトキシ基等の炭素数1～4個のアルコキシ基、塩素原子或いは臭素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルコキシカルボキシル基、カルボキシル基、又はカルバモイル基である。

【0071】

【化4】

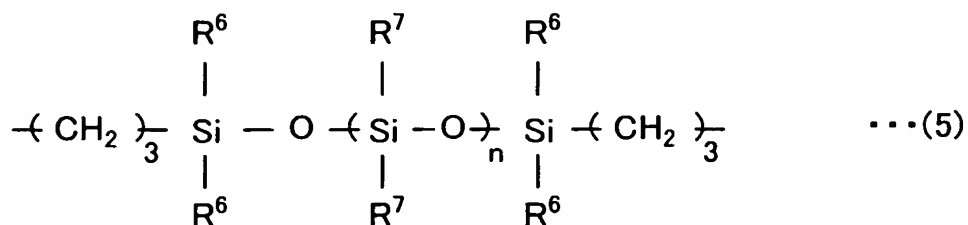


【0072】

式(4)において、R<sup>5</sup>は、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、NH、SO、SO<sub>2</sub>、C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>又はC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>である。

【0073】

【化5】



## 【0074】

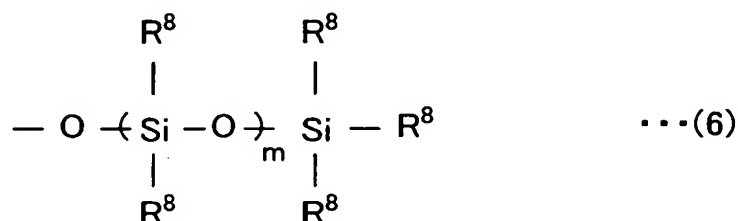
式(5)において、R6は、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、又はアリール基である。nは、0～2000の整数である。R7はメチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、又はアリール基である。

## 【0075】

R7は、下記式(6)で示される基から選択される基でもある。

## 【0076】

## 【化6】



## 【0077】

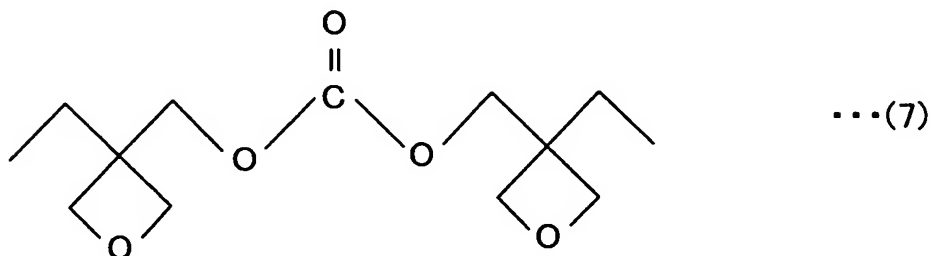
式(6)において、R8は、メチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、又はアリール基である。mは、0～100の整数である。

## 【0078】

2個のオキセタン環を有する化合物の具体例としては、下記式(7)及び(8)で示される化合物等が挙げられる。

## 【0079】

## 【化7】



## 【0080】

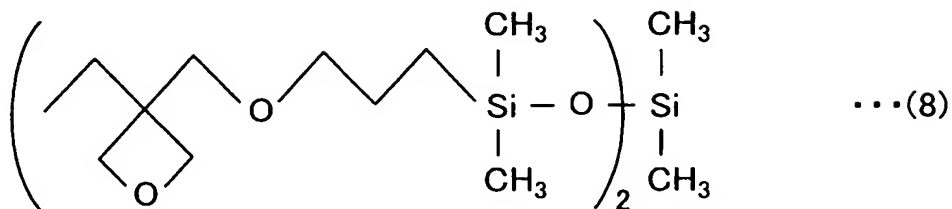
式(7)で示される化合物は、式(2)において、R1がエチル基、R3がカ



ルボキシル基である化合物である。

【0081】

【化8】



【0082】

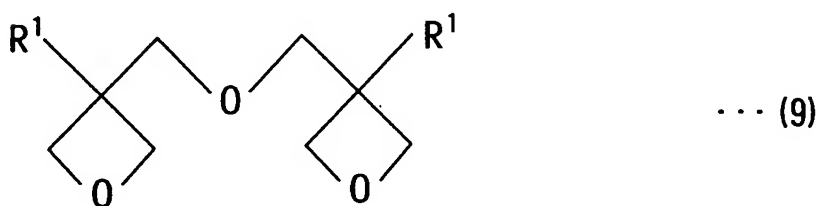
式(8)で示される化合物は、一般式(2)において、R1がエチル基であり、R3が式(5)においてR6及びR7がメチル基、nが1となる置換基である化合物である。

【0083】

2個のオキセタン環を有する化合物において、上記した化合物以外の好ましい例としては、下記一般式(9)で示される化合物がある。式(9)において、R1は、前記一般式(1)におけるものと同様の基である。

【0084】

【化9】

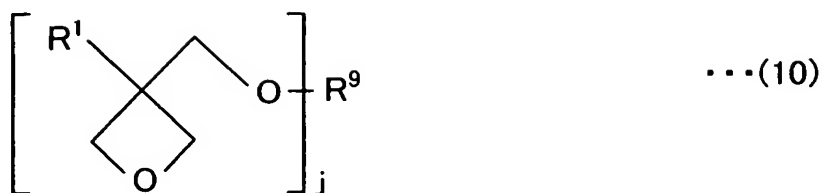


【0085】

3～4個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(10)で示される化合物等が挙げられる。

【0086】

【化10】



【0087】

式(10)において、R<sup>1</sup>は、前記一般式(1)におけるものと同様の基である。R<sup>9</sup>は、例えば下記式(11)～(13)で示される基等の炭素数1～12の分枝状アルキレン基、下記式(14)で示される基等の分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基又は下記式(15)で示される基等の分枝状ポリシロキシ基等が挙げられる。jは、3又は4である。

【0088】

【化11】

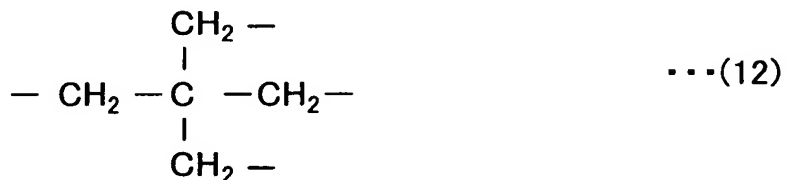


【0089】

式(11)において、R<sup>10</sup>はメチル基、エチル基又はプロピル基等の低級アルキル基である。

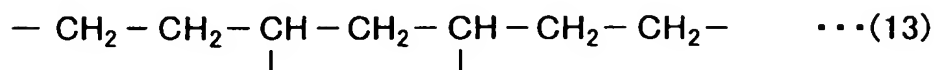
【0090】

【化12】



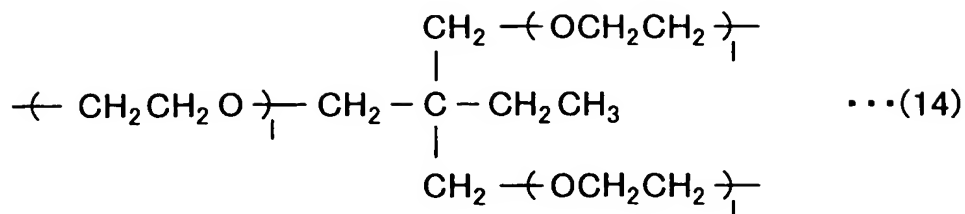
【0091】

【化13】



【0092】

【化14】

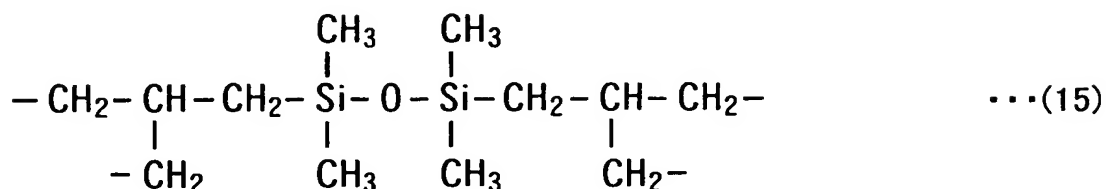


【0093】

式(14)において、1は1～10の整数である。

【0094】

【化15】

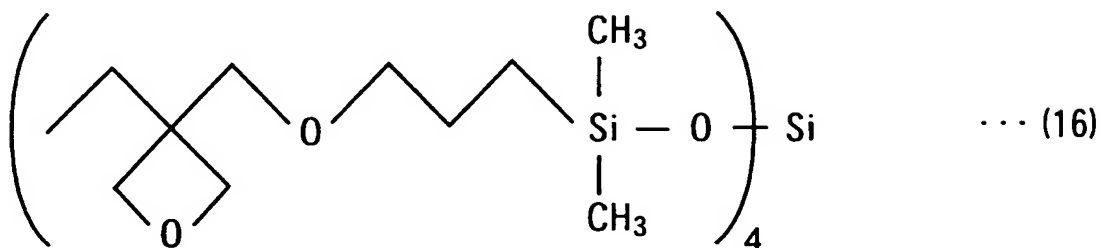


【0095】

3～4個のオキセタン環を有する化合物の具体例としては、下記式(16)で示される化合物等が挙げられる。

【0096】

【化16】

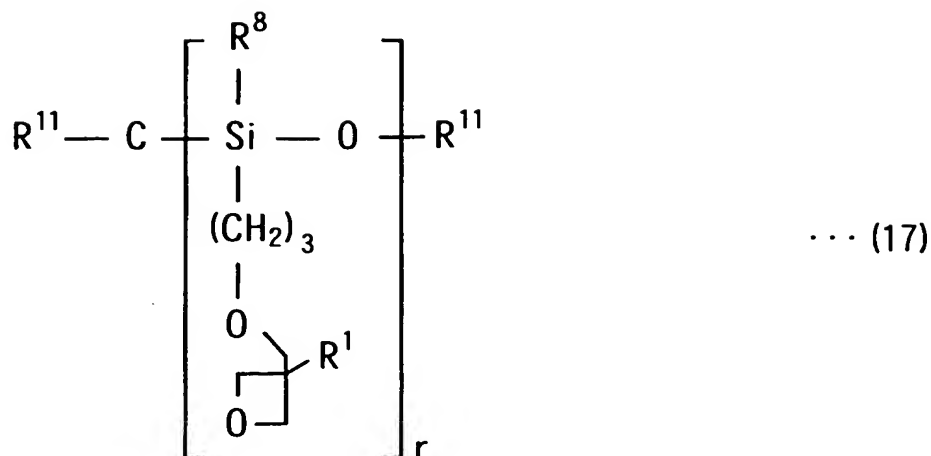


【0097】

さらに、上記した以外の1～4個のオキセタン環を有する化合物の例としては、下記式(17)で示される化合物がある。

【0098】

【化 17】



【0099】

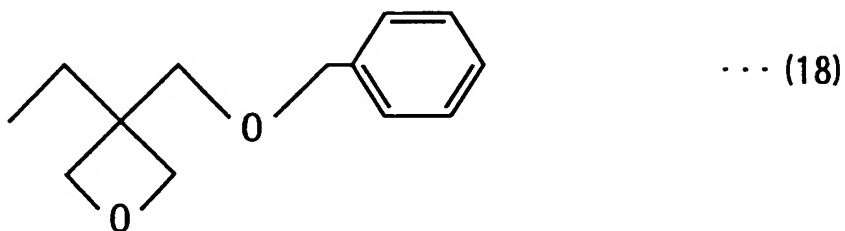
式(17)において、R<sup>1</sup>は式(1)におけるものと同様の基であり、R<sup>8</sup>は式(6)におけるものと同様の基である。R<sup>11</sup>はメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等の炭素数1～4のアルキル基又はトリアルキルシリル基であり、rは1～4である。

【0100】

本発明で使用するオキセタン化合物の好ましい具体例としては、以下に示す化合物がある。

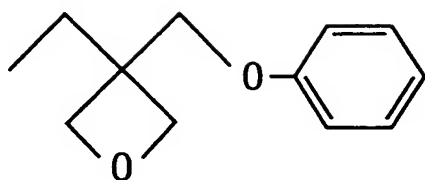
【0101】

【化 18】



【0102】

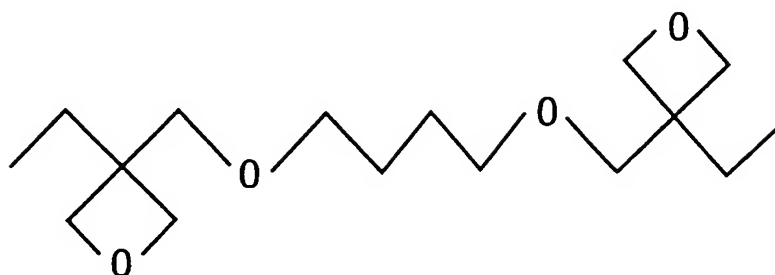
【化19】



... (19)

【0103】

【化20】



... (20)

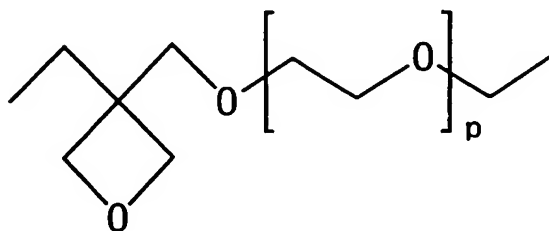
【0104】

上記オキセタン環を有する化合物の製造方法は特に限定されず、従来知られた方法に従えばよい。上記製造方法は、例えばパティソン (D.B.Pattison, J. AmCh em. Soc., 3455, 79(1957)) が開示している、ジオールからのオキセタン環合成法等がある。又、これら以外にも、分子量1000～5000程度の高分子量を有する、1～4個のオキセタン環を有する化合物も挙げられる。

【0105】

これらの例として、例えば以下の化合物が挙げられる。

【化21】



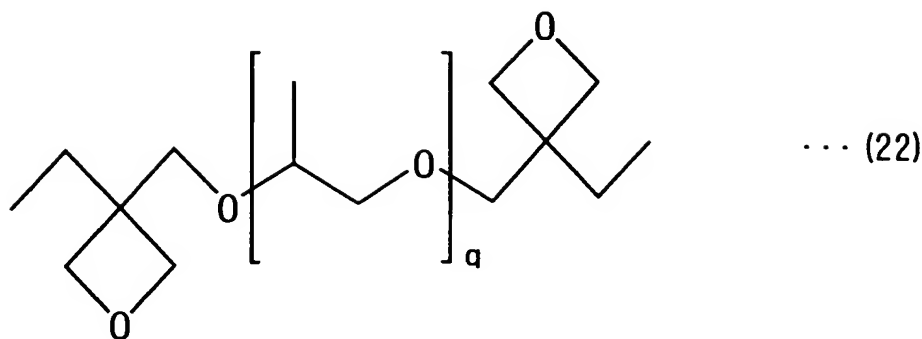
... (21)

【0106】

ここで、pは20～200である。

【0107】

【化22】

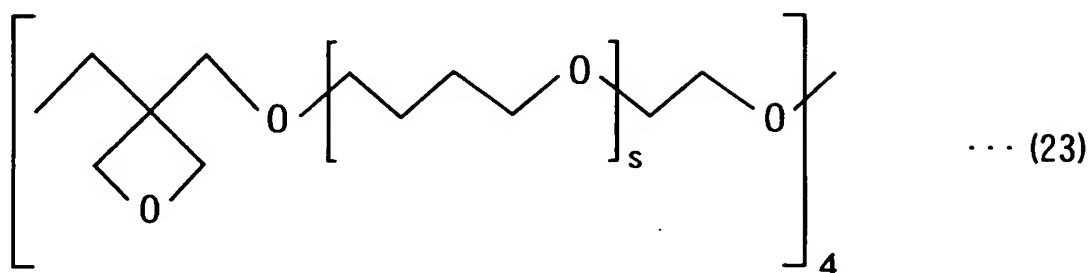


【0108】

ここで、 $q$  は 15 ~ 100 である。

【0109】

【化23】



【0110】

ここで、 $s$  は 20 ~ 200 である。

【0111】

光ラジカル開始剤としては、アリールアルキルケトン、オキシムケトン、チオ安息香酸 S-フェニル、チタノセン、芳香族ケトン、チオキサントン、ベンジルとキノン誘導体、ケトクマリン類などの従来公知の開始剤が使用できる。開始剤については、「UV・EB硬化技術の応用と市場」（シーエムシー出版、田畑米穂監修／ラドテック研究会編集）に詳細が載っている。中でも、アシルホスフィンオキシドやアシルホスフォナードは、感度が高く、開始剤の光開裂により吸収が減少するため、インクジェット方式のように 1 色当たり 5 ~ 12  $\mu\text{m}$  の厚みを持つインク画像での内部効果に特に有効である。具体的には、ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）-フェニルフォスフィンオキシド、ビス（2, 6-

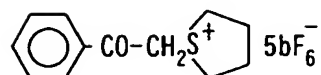
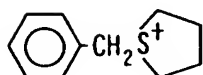
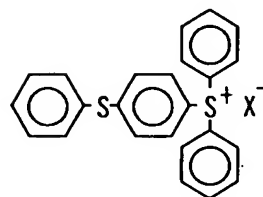
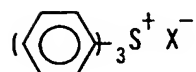
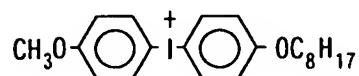
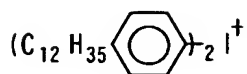
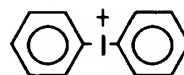
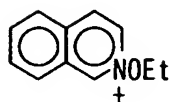
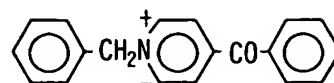
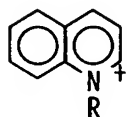
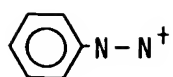
ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4-トリメチルーベンチルフォスフィンオキサイドなどが好ましい。

#### 【0112】

光カチオン開始剤としては、例えば、化学倍増型フォトレジストや光カチオン重合に利用される化合物が用いられる（有機エレクトロニクス材料研究会編・「イメージング用有機材料」・ぶんしん出版（1993年）・187～192ページ参照、技術情報協会・「光硬化技術」・2001年に紹介されている光酸発生剤）。本発明な好適な化合物の例を以下に挙げる。第1に、ジアゾニウム、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウムなどの芳香族オニウム化合物の  $B(C_6F_5)_4^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $CF_3SO_3^-$  塩を挙げることができる。対アニオンとしてボレート化合物をもつものが酸発生能力が高く好ましい。オニウム化合物の具体的な例を以下に示す。

#### 【0113】

## 【化 24】



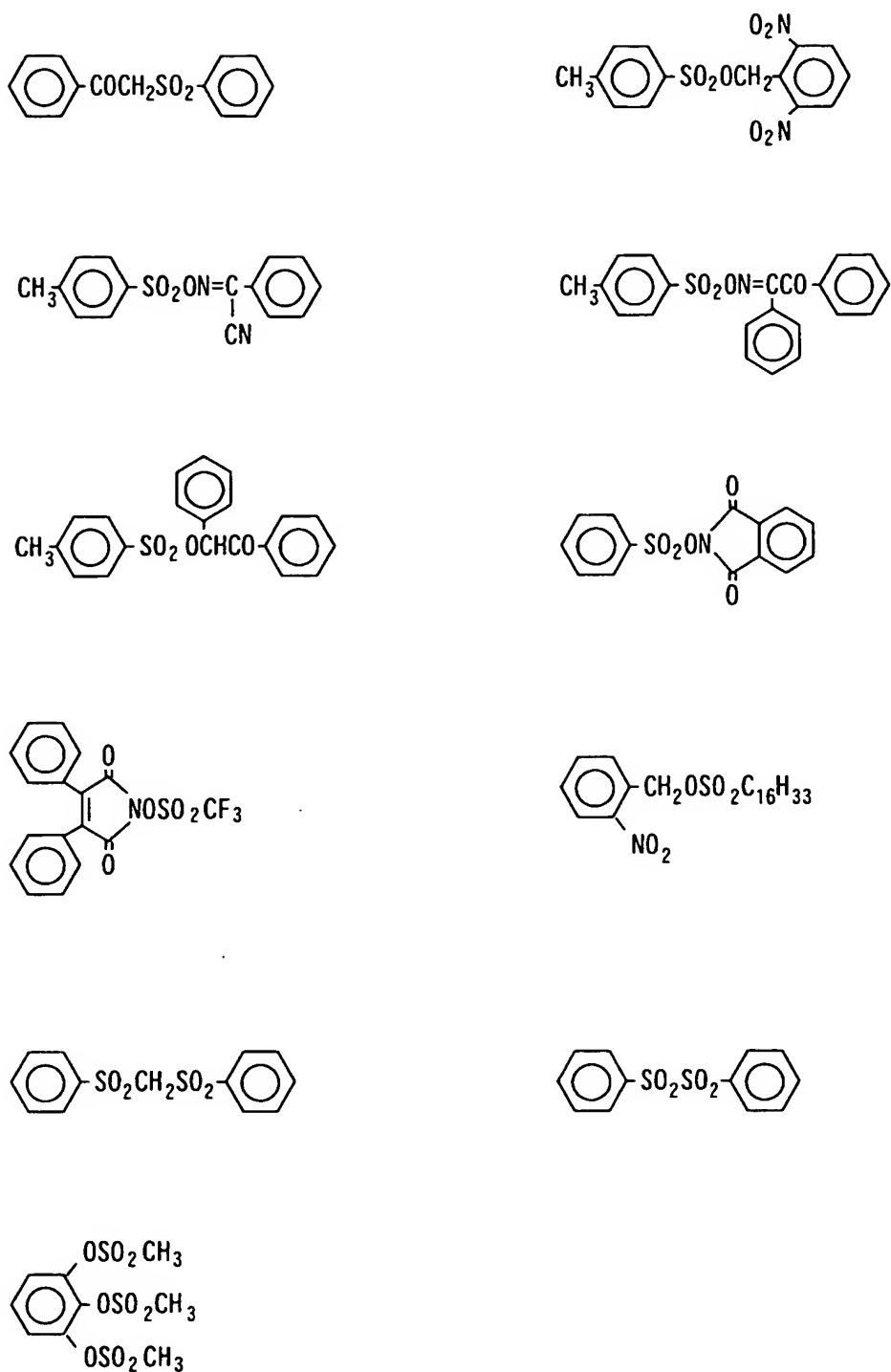
## 【0114】

第2にスルホン酸を発生するスルホン化物を挙げることができる。具体的な化合物を以下に例示する。

## 【0115】



## 【化 25】

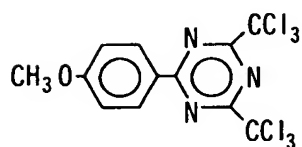
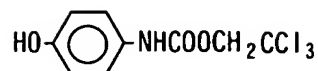
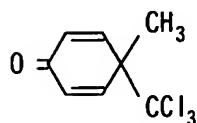
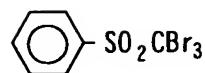
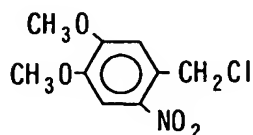
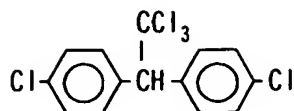


## 【0116】

第3にハロゲン化水素を光発生するハロゲン化物も用いることができる。以下に具体的な化合物を例示する。

【0117】

【化26】

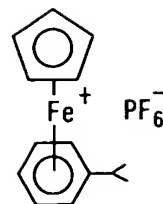
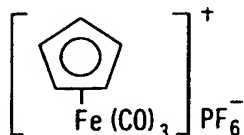


【0118】

第4に、鉄アレニ錯体を挙げる事ができる。

【0119】

【化27】



【0120】

また、前述のモノマー同様、安全性を考慮した選択では、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリフォリノプロパン-1-オン、ビス(2,6-ジメトキシベンゾ

イル) - 2, 4, 4-トリメチル-ベンチルフォスフィンオキシド、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フィニル-プロパン-1-オン (ダロキュア (R) 1173) が好適に用いられる。好ましい添加量は、インク組成物全体の 1~6 質量%、さらに好ましくは 2~5 質量% である。本発明では、インク膜の記録媒体 P への接着性・追従性を上げる観点から、波長又は強度を変えて 2 段階に照射を分けることが好ましく、開始剤についても吸光波長の異なる 2 種以上を併用することが特に好ましい。

#### 【0121】

この他、重合性オリゴマー類も、重合性モノマーと同様に配合可能である。重合性オリゴマーとしては、例えばエポキシドアクリレート、ポリエステルアクリレート、直鎖アクリルオリゴマー等が挙げられる。

#### 【0122】

本発明に適用されるインクは、特開平 8-248561 号、特開平 9-034106 号等の文献で既に公知となっている酸増殖剤を含有することが好ましい。ここで、酸増殖剤とは、活性光線の照射で発生した酸により新たに酸を発生する物質である。酸増殖剤を用いることで、インクを吐出口 15 から吐出する時の安定性を向上させることができる。

#### 【0123】

また、本発明に適用されるインクには、吐出安定性を向上させる目的で、熱塩基発生剤を添加する。熱塩基発生剤の添加は、特に吐出量の多い白インクを吐出する場合に有効である。また、インクジェット方式による画像形成では、他の画像形成方法に較べて形成した画像のインク膜厚が厚くなる傾向があり、インク硬化時に起こるインク収縮によって記録媒体 P のカールやしわが発生し易いという問題点があるが、インクに熱塩基発生剤を添加することでこのカールやしわを著しく低減させることができる。

#### 【0124】

従来、軟包装印刷やラベル印刷分野においては、記録媒体 P に発生するしわや吐出安定性の観点から、活性光線硬化型インクジェット方式による画像形成が実用化されるまでには至っていなかったが、本発明の構成とすることにより、それ

らの分野でも十分効果を発揮するものである。

#### 【0125】

熱塩基発生剤としては、例えば、加熱により脱炭酸して分解する反応性を有する有機酸と塩基の塩や、分子内求核置換反応、ロッセン転位、ベックマン転位といった反応により分解してアミン類を放出する化合物等、加熱により何らかの反応を起こして塩基を放出するものが好ましく用いられる。

#### 【0126】

具体的には、英国特許第998, 949号記載のトリクロロ酢酸の塩、米国特許第4, 060, 420号に記載のアルファースルホニル酢酸の塩、特開昭59-157637号に記載のプロピール酸類の塩、2-カルボキシカルボキサミド誘導体、特開昭59-168440号に記載の塩基成分に有機塩基の他にアルカリ金属、アルカリ土類金属を用いた熱分解性酸との塩、特開昭59-180537号に記載のロッセン転位を利用したヒドロキサムカルバメート類、加熱によりニトリルを生成する特開昭59-195237号に記載のアルドキシムカルバメート類等が挙げられる。その他、英国特許第998, 945号、米国特許第3, 220, 846号、英国特許第279, 480号、特開昭50-22625号、特開昭61-32844号、特開昭61-51139号、特開昭61-52638号、特開昭61-51140号、特開昭61-53634号、特開昭61-53640号、特開昭61-55644号、特開昭61-55645号等に記載の熱塩基発生剤が有用である。

#### 【0127】

インクに添加する熱塩基発生剤として、更に具体的に例を挙げると、トリクロロ酢酸グアニジン、トリクロロ酢酸メチルグアニジン、トリクロロ酢酸カリウム、フェニルスルホニル酢酸グアニジン、p-クロロフェニルスルホニル酢酸グアニジン、p-メタンスルホニルフェニルスルホニル酢酸グアニジン、フェニルプロピオール酸カリウム、フェニルプロピオール酸グアニジン、フェニルプロピオール酸セシウム、p-クロロフェニルプロピオール酸グアニジン、p-フェニレン(ビス)フェニルプロピオール酸グアニジン、フェニルスルホニル酢酸テトラメチルアンモニウム、フェニルプロピオール酸テトラメチルアンモニウムがある

。上記の熱塩基発生剤は広い範囲で用いることができる。

#### 【0128】

熱塩基発生剤を添加する際のその濃度は、重合性モノマーの総量に対して、10～1000質量ppm、特に20～500質量ppmの範囲に収まっていることが好ましい。なお、塩基性化合物は、単独で使用しても複数を併用してもよい。

#### 【0129】

この他に、必要に応じて界面活性剤、ヘベリング添加剤、マット剤、膜物性を調整するためのポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ワックス類を添加することができる。極微量の有機溶剤を添加することにより、記録媒体Pとの密着性を高めることも可能である。この場合、耐溶剤性やVOCの問題が起こらない範囲での添加が有効であり、その量は0.1～5%、好ましくは0.1～3%である。

#### 【0130】

また本発明の紫外線硬化型インクは、25℃における粘度が7～50mPa・sであることが、硬化環境（温度・湿度）に関係なく吐出が安定し、再現性、硬化性の観点で好ましい。

#### 【0131】

また、本発明においては、記録媒体Pに透明な材質を適用する場合、記録媒体Pでの色の隠蔽性を上げる為に、白インクを用いることが好ましい。特に、軟包装印刷、ラベル印刷においては、白インクを用いることが好ましいが、前述した吐出安定性、記録媒体Pのカール・しわの発生の観点から、自ずと使用量に関しては制限がある。

#### 【0132】

本発明に係る色材としては、重合性化合物の主成分に溶解または分散できる色材が使用できるが、耐候性の点から顔料が好ましい。本発明で好ましく用いることのできる顔料を、以下に列挙する。

#### 【0133】

C. I. Pigment Yellow-1、3、12、13、14、17、

81、83、87、95、109、42、

C. I. Pigment Orange-16、36、38、

C. I. Pigment Red-5、22、38、48:1、48:2、48:4、49:1、53:1、57:1、63:1、144、146、185、101、

C. I. Pigment Violet-19、23、

C. I. Pigment Blue-15:1、15:3、15:4、18、60、27、29、

C. I. Pigment Green-7、36、

C. I. Pigment White-6、18、21、

C. I. Pigment Black-7、

#### 【0134】

上述の顔料を分散させるための分散媒体は、本発明では有機溶剤または重合性化合物を適用可能である。ここで、本発明に適用されるインクは、吐出口\*\*から吐出され、記録媒体Pに着弾した直後に硬化するため、分散媒体として有機溶剤を多く含有すると、この溶剤が硬化したインク内部に残留し、記録媒体Pの劣化や臭気といった問題を生ずる。そのため、本発明に適用されるインクは、有機溶剤を含有しないか、有機溶剤の含有量を低く抑え、重合性化合物を分散溶媒の主成分とすることが好ましい。また、上記重合性化合物としては、周知のモノマーの中で最も粘性の低いモノマーを選択することが分散適性上さらに好ましい。

#### 【0135】

また、顔料の分散媒体への分散を効果的に行なうため、顔料の分散を行う際に分散剤を添加することも可能である。分散剤としては、高分子分散剤を用いることが好ましく、例えばAVECIA社のSolsperseシリーズの高分子分散剤が適用可能である。また、分散助剤として、各種顔料に応じたシナージストを用いることも可能である。これらの分散剤および分散助剤は、顔料100質量部に対し、1～50質量部添加することが好ましい。分散媒体は溶剤又は重合性化合物で行うが、本発明で用いられる紫外線硬化型インクは、インク着弾直後に反応・硬化させられるため、無溶剤であることが好ましい。溶剤が硬化画像に残ってしまうと、

耐溶剤性の劣化、残留する溶剤のVOCの問題が生じる。よって、分散媒体は溶剤ではなく重合性化合物、その中でも、最も粘度の低いモノマーを選択することが分散適正上好ましい。

#### 【0136】

顔料の分散は、顔料粒子の平均粒径を $0.08 \sim 0.5 \mu\text{m}$ となるようにして行うことが好ましい。顔料粒子の平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ を超える場合、インクの透過性が低くなり、記録媒体Pに形成される画像の画質を低下させるという問題が生じる。また、顔料粒子の平均粒径が $0.08 \mu\text{m}$ を下回ると、インクの調合に係る経費が増大するという問題が生じる。

#### 【0137】

また、顔料粒子の最大粒径は $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ とすることが好ましく、 $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ とすることがさらに好ましい。顔料粒子の最大粒径が $10 \mu\text{m}$ を超える場合、インクが吐出口で詰まりやすくなるという問題が生じる。一方、顔料粒子の最大粒径が $0.3 \mu\text{m}$ を下回る場合には、インクの調合に係る経費が増大するという問題が生じる。

#### 【0138】

インクを調合する時の顔料、分散剤、分散媒体の選定や、分散条件及びろ過条件の設定は、顔料粒子の平均粒径及び最大粒径が上述の範囲となることを条件として適宜決される。この粒径管理によって、ヘッドノズルの詰まりを抑制し、インクの保存安定性、インク透明性および硬化の感度を維持することができる。

#### 【0139】

また、本発明に係るインクにおいて、色材濃度はインク全体に対して $1 \sim 10$ 質量%であることが好ましい。色材濃度が $1$ 質量%を下回る場合には、インクが記録媒体P上で効果的に発色せず、形成された画像が不明瞭になるという問題が生じる。一方、色材濃度が $10$ 質量%を超える場合には、記録媒体P上でインクが速やかに硬化せず、画像の強度や画質を低下させるという問題が生じる。

#### 【0140】

次に、画像記録時における画像記録装置1の動作について説明する。

#### 【0141】

先ず、使用者は、画像形成条件を入力部 11 から入力し、画像形成の開始を入力する。この入力に基づいて、制御装置 10 は、搬送装置の駆動源 12 を制御して、記録媒体 P を所定の位置まで搬送する。記録媒体 P が所定位置まで搬送されると、制御装置 10 は、光沢センサ 4 を動作させて、使用される記録媒体 P の種類を識別する。その後、制御装置 10 は、記憶部 13 に記憶された複数の吐出条件及び照射条件の中から、識別結果に応じた吐出条件及び照射条件を選択して読み出す。制御装置 10 は、その読み出した吐出条件及び照射条件を基に、キャリッジ駆動源 51、駆動源 12、記録ヘッド 2、インク用ヒータ 22 を制御して、最適な搬送速度で記録媒体 P を搬送させながら、最適な温度に調節されたインクを記録ヘッド 2 から吐出させて、紫外線を照射させることにより、着弾したインクを硬化、定着させて画像を記録する。

#### 【0142】

以上のように、本実施形態の画像記録装置 1 によれば、記録媒体 P の種類毎に複数記憶される吐出条件の中から、使用される前記記録媒体 P の種類に応じて、画像形成時における吐出条件が選択されるので、画像記録に用いられる記録媒体 P の種類に最適な吐出条件でインクを吐出することができ、表面特性の異なる様々な種類の記録媒体を用いても、安定した出力濃度特性、階調性を得ることができる。特に、使用される可能性のある記録媒体 P の種類毎の吐出条件を、いずれの記録媒体 P においても安定した画質が得られるように設定し、記憶していれば、記録媒体の種類毎に画質がばらつくことなく、画質を安定化することができる。

#### 【0143】

なお、本発明は上記実施の形態に限らず適宜変更可能であるのは勿論である。

例えば、本実施形態では画像記録装置 1 はシリアル方式の画像記録方式であったが、例えば、図 4 に示すように、各色毎のライン式の記録ヘッド 2A が、全体として左右方向 C に延在して設けられて、搬送方向 B に所定間隔をあけて配置されるライン方式の画像記録装置 1A であってもかまわない。そして、ライン方式の画像記録装置 1A の場合、記録ヘッド 2A よりも搬送方向 B の上流側には、光沢センサ 4 が配置されるとともに、下流側には、照射装置 6A が配置されている



。

## 【0144】

また、本実施形態では、光沢センサ4が記録媒体Pの種類を入力する入力装置として機能することにより、画像記録装置1が自動で記録媒体Pの種類を認識できるようになっているが、使用者が記録媒体Pの種類を予め認識しているのであれば、画像形成開始以前に入力部から記録媒体Pの種類を手動で入力する構成であってもよい。

## 【0145】

## 【実施例】

ここでは、YMC K各色の紫外線硬化型インクのインクセットとして、無溶剤カチオン重合インク（インクセット1）、無溶剤ラジカル重合インク（インクセット2）、水系光硬化型インク（インクセット3）の3組のインクセットを用いるとともに、記録媒体Pとして、上質紙、コート紙、PETフィルムを用いている。

## 【0146】

インクセット1は、各色のインクが表1に示す組成により成り立っている。ここで、分散剤は、味の素ファインテクノ製、アジスパーPB822であり、モノマー1は、東亜合成製、アロンキセタンOXT-221であり、モノマー2はダイセル化学製、セロキサイド2021Pであり、開始剤1はダウケミカル製である。

## 【0147】

【表1】

	K	C	M	Y
顔料	CI pigment Black 7	CI pigment Blue 15:4	CI pigment Red 146	CI pigment Yellow 180
顔料	4	4	5	5
分散剤	0.12	0.12	0.15	0.15
モノマー1	70	70	70	70
モノマー2	30	30	30	30
開始剤1	5	8	5	5

## 【0148】

インクセット2は、各色のインクが表2に示す組成により成り立っている。ここで、モノマー3は、ラウリルアクリレート（単官能）であり、モノマー4は、テトラエチレングリコールジアクリレート（二官能）であり、モノマー5は、カプロラクタム変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（六官能）であり、開始剤2は、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガキュア2959であり、開始剤3は、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガキュア500である。

## 【0149】

【表2】

	K	C	M	Y
顔料	CI pigment Black 7	CI pigment Blue 15:3	CI pigment Red 57:1	CI pigment Yellow 13
顔料	4	4	5	5
モノマー3	25	20	25	20
モノマー4	46.5	56	50	55
モノマー5	15	12	12	12
開始剤2	3	3	3	3
開始剤3	3.5	2	2	2

## 【0150】

インクセット3は、各色のインクが表3に示す組成により成り立っている。ここで、モノマー6は式(17)で示されるモノマーであり、開始剤4は式(18)で示される開始剤である。

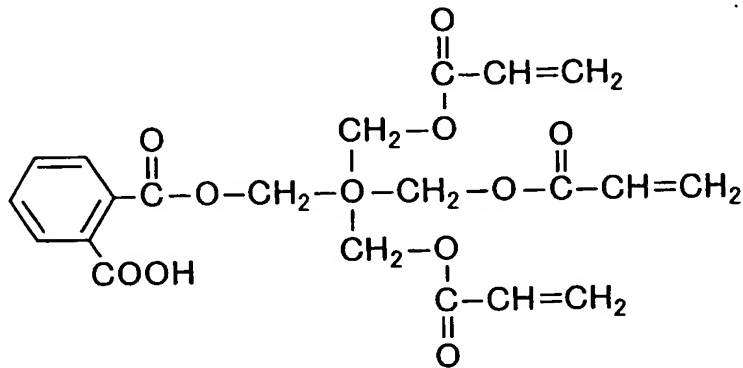
## 【0151】

【表 3】

	K	C	M	Y
顔料	CI pigment Black 7	CI pigment Blue 15:3	CI pigment Red 57:1	CI pigment Yellow 13
顔料	26	25	21	25
モノマー6	35	35	35	35
開始剤4	2	2	2	2
水	37	38	42	38

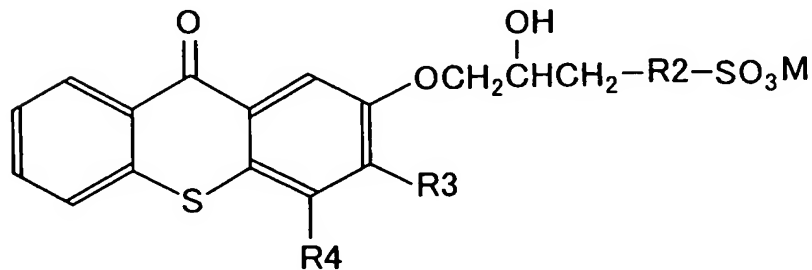
【0152】

【化28】



【0153】

【化29】



【0154】

吐出条件は、インクセット1～3と、上質紙、コート紙、PETフィルムとの組み合わせによりそれぞれ最適なトーンカーブを設定している。トーンカーブA1は、上質紙、インクセット1の組み合わせに対して理想値に近い滑らかなトーンカーブであり、トーンカーブB1は、コート紙、インクセット1の組み合わせに対して理想値に近い滑らかなトーンカーブであり、トーンカーブC1は、PE

Tフィルム、インクセット1の組み合わせに対して理想値に近い滑らかなトーンカーブである。トーンカーブA2は、上質紙、インクセット2の組み合わせに対して理想値に近い滑らかなトーンカーブであり、トーンカーブB2は、コート紙、インクセット2の組み合わせに対して理想値に近い滑らかなトーンカーブであり、トーンカーブC2は、PETフィルム、インクセット2の組み合わせに対して理想値に近い滑らかなトーンカーブである。トーンカーブA3は、上質紙、インクセット3の組み合わせに対して理想値に近い滑らかなトーンカーブであり、トーンカーブB3は、コート紙、インクセット3の組み合わせに対して理想値に近い滑らかなトーンカーブであり、トーンカーブC3は、PETフィルム、インクセット3の組み合わせに対して理想値に近い滑らかなトーンカーブである。

#### 【0155】

インク制限量は、記録媒体Pにインクが着弾していない部分のL\*値を0%、各色それぞれのインク吐出量の最大値の部分のL\*値を100%として、吐出される各色のインク吐出量を0~100%と定めて全色のインク吐出量を合計した値であり、250%、300%、400%の三段階が用意されている。

#### 【0156】

実施例1では、インクセット1を用いて、上質紙に対してはトーンカーブA1、インク制限量400%、コート紙に対してはトーンカーブB1、インク制限量400%、PETフィルムに対してはトーンカーブC1、インク制限量400%で画像を記録した。

実施例2では、インクセット1を用いて、上質紙に対してはトーンカーブA1、インク制限量250%、コート紙に対してはトーンカーブB1、インク制限量300%、PETフィルムに対してはトーンカーブC1、インク制限量400%で画像を記録した。

実施例3では、インクセット2を用いて、上質紙に対してはトーンカーブC2、インク制限量250%、コート紙に対してはトーンカーブC2、インク制限量300%、PETフィルムに対してはトーンカーブC2、インク制限量400%で画像を記録した。

#### 【0157】

実施例 4 では、インクセット 2 を用いて、上質紙に対してはトーンカーブ A 2、インク制限量 250%、コート紙に対してはトーンカーブ B 2、インク制限量 300%、PET フィルムに対してはトーンカーブ C 2、インク制限量 400% で画像を記録した。

実施例 5 では、インクセット 3 を用いて、上質紙に対してはトーンカーブ A 3、インク制限量 250%、コート紙に対してはトーンカーブ A 3、インク制限量 300%、PET フィルムに対してはトーンカーブ A 3、インク制限量 400% で画像を記録した。

実施例 6 では、インクセット 3 を用いて、上質紙に対してはトーンカーブ A 3、インク制限量 250%、コート紙に対してはトーンカーブ B 3、インク制限量 300%、PET フィルムに対してはトーンカーブ C 3、インク制限量 400% で画像を記録した。

#### 【0158】

比較例 1 では、インクセット 1 を用いて、上質紙に対してはトーンカーブ A 1、インク制限量 400%、コート紙に対してはトーンカーブ A 1、インク制限量 400%、PET フィルムに対してはトーンカーブ A 1、インク制限量 400% で画像を記録した。

比較例 2 では、インクセット 1 を用いて、上質紙に対してはトーンカーブ C 2、インク制限量 400%、コート紙に対してはトーンカーブ C 2、インク制限量 400%、PET フィルムに対してはトーンカーブ C 2、インク制限量 400% で画像を記録した。

比較例 3 では、インクセット 3 を用いて、上質紙に対してはトーンカーブ A 3、インク制限量 400%、コート紙に対してはトーンカーブ A 3、インク制限量 400%、PET フィルムに対してはトーンカーブ A 3、インク制限量 400% で画像を記録した。

#### 【0159】

つまり、比較例 1～3 においては、記録媒体 P の種類が異なっている、トーンカーブ及びインク制限量を同じものを用いて画像を記録するのに対して、実施例 1～6 においては、記録媒体 P の種類毎にトーンカーブとインク制限量の少な

くとも一方を異ならせて画像を記録する。

### 【0160】

以上、実施例 1～6 及び比較例 1～3 の画像記録評価を以下の項目毎に行った。

#### 〈ハイライト階調性〉

○：ハイライト部の階調性が滑らか。

△：ハイライト部の階調が飛び、ノイズが僅かに感じられる。または、階調が潰れインク滲みによりノイズ、鮮鋭性の劣化が僅かに感じられる。

×：ハイライト部のドット径が拡大しノイズが生じる。または、インク滲みによりノイズ、鮮鋭性が劣化している。

### 【0161】

#### 〈インク裏抜け〉

○：最もインクが吐出されている画素においてもインクの裏抜けが見られない。

△：最もインクが吐出されている画素で僅かにインクの裏抜けが見られる。

×：最もインクが吐出されている画素ではインクの裏抜けが見られる。

### 【0162】

#### 〈コックリング〉

○：最もインクが吐出されている画素においてもコックリングが生じない。

△：最もインクが吐出されている画素で僅かにコックリングが見られる。

×：最もインクが吐出されている画素ではコックリングが見られる。

### 【0163】

#### 〈4C部濃度〉

○：最もインクが吐出されている画素（4C部）の濃度が安定している。

△：最もインクが吐出されている画素で僅かに濃度が乱れている。

×：最もインクが吐出されている画素で濃度が不安定である。

### 【0164】

#### 〈コックリング〉

○：最もインクが吐出されている画素においてもコックリングが生じない。

△：最もインクが吐出されている画素で僅かにコックリングが見られる。

×：最もインクが吐出されている画素ではコックリングが見られる。

【0165】

〈画像の臭気〉

○：臭気がない。

△：僅かに臭気を感じられる。

×：臭気が大きい。

【0166】

表4に評価結果の一覧を示す。

【0167】

【表4】

	インク セット	記録材料	トーン カーブ	インク 制限量	ハイライト 階調性	インク 裏抜け	4C部 濃度	コック リング	画像の 臭気
実施例1	1	上質紙	A1	400%	○	△	○	○	○
	1	コート紙	B1	400%	○	○	○	○	○
	1	PETフィルム	C1	400%	○	○	○	○	○
比較例1	1	上質紙	A1	400%	○	△	○	○	○
	1	コート紙	A1	400%	△	○	○	○	○
	1	PETフィルム	A1	400%	×	○	○	○	○
実施例2	1	上質紙	A1	250%	○	○	○	○	○
	1	コート紙	B1	300%	○	○	○	○	○
	1	PETフィルム	C1	400%	○	○	○	○	○
実施例3	2	上質紙	C2	250%	△	△	○	○	△
	2	コート紙	C2	300%	△	○	○	○	○
	2	PETフィルム	C2	400%	○	○	○	○	○
比較例2	2	上質紙	C2	400%	△	×	○	○	×
	2	コート紙	C2	400%	△	△	○	○	△
	2	PETフィルム	C2	400%	○	○	○	○	○
実施例4	2	上質紙	A2	250%	○	○	○	○	△
	2	コート紙	B2	300%	○	○	○	○	○
	2	PETフィルム	C2	400%	○	○	○	○	○
実施例5	3	上質紙	A3	250%	○	△	○	△	△
	3	コート紙	A3	300%	△	○	○	△	○
	3	PETフィルム	A3	400%	△	○	○	○	○
比較例3	3	上質紙	A3	400%	○	△	○	×	×
	3	コート紙	A3	400%	△	○	○	△	△
	3	PETフィルム	A3	400%	×	○	○	○	○
実施例6	3	上質紙	A3	250%	○	△	○	△	△
	3	コート紙	B3	300%	○	○	○	△	○
	3	PETフィルム	C3	400%	○	○	○	○	○

## 【0168】

表4に示すように、比較例1～3のいずれにおいても、評価結果が「×」となる項目があるものの、実施例1～6においては評価結果が「×」となるものはない。そして、インクセット1を使用し、記録媒体Pの種類に応じてトーンカーブ及びインク制限量を異ならせた実施例2においては、いずれの項目も「○」という評価結果が得られた。

## 【0169】

## 【発明の効果】

請求項1記載の発明によれば、画像記録に用いられる記録媒体の種類に最適な吐出条件でインクを吐出することができ、表面特性の異なる様々な種類の記録媒体を用いても、安定した出力濃度特性、階調性を得ることができる。特に、使用される可能性のある記録媒体の種類毎の吐出条件を、いずれの記録媒体においても安定した画質が得られるように設定し、記憶していれば、記録媒体の種類毎に画質がばらつくことなく、画質を安定化することができる。

## 【0170】

請求項2記載の発明によれば、吐出条件としてトーンカーブを用いた場合においても、予め記録媒体の種類に好適なトーンカーブを作成し、記憶しておくことにより、画像が記録される記録媒体の種類に最適なトーンカーブが選択されて、そのトーンカーブに応じるようにインクが吐出される。したがって、記録媒体の種類毎に画質がばらつくことなく、画質を安定化することができる。

請求項3記載の発明のように、紫外線硬化型インクが非水性インクである場合には、光沢度が所定値よりも大きい記録媒体に対しては、紫外線硬化型インクが水性インクである場合と比較して、ハイライト部の出力係数を低減したトーンカーブを用いるので、低濃度部分であっても階調性を得ることができる。

## 【0171】

請求項4記載の発明によれば、吐出条件として、1画素当たりのインク吐出量の総和を決めるインク制限量を用いた場合においても、予め記録媒体の種類に好適なインク制限量を設定し、記憶しておくことにより、画像が記録される記録媒体の種類に最適なインク制限量が選択されて、そのインク制限量に応じるように



インクが吐出される。したがって、記録媒体の種類毎に画質がばらつくことなく、画質を安定化することができる。

請求項 5 記載の発明のように、紫外線硬化型インクが水性インクである場合には、光沢度が所定値よりも小さい記録媒体に対しては、紫外線硬化型インクが非水性インクである場合と比較して、インク制限量を減らしているため、記録媒体内に浸透する量も減らすことができ、コックリングの発生を防止することができる。

請求項 6 記載の発明によれば、記録媒体の種類を使用者が入力しなくとも自動で記録媒体の種類を認識できる。特に、上記した出力濃度特性及び階調性と、光沢とは相関しているため、光沢を基準にすることにより、記録媒体の種類を効率的に識別することができる。

#### 【0172】

請求項 7 記載の発明によれば、制御装置が、入力部の入力結果に基づいて、記録媒体の種類を認識し、その種類に応じる吐出条件を選択して記録ヘッドを制御するので、請求項 1 記載の発明と同等の作用、効果を奏することができる。

請求項 8 記載の発明によれば、請求項 2 記載の発明と同等の作用、効果を奏することができる。

請求項 9 記載の発明によれば、請求項 4 記載の発明と同等の作用、効果を奏することができる。

請求項 10 記載の発明によれば、請求項 6 記載の発明と同等の作用、効果を奏することができる。

#### 【0173】

請求項 11 記載の発明によれば、光重合性化合物としてオキセタン環を持つカチオン重合性のインクを請求項 1～6 記載のいずれか一項に記載の画像記録方法に用いたとしても、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の発明と同等の作用、効果を奏することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本実施形態における画像記録装置の概略構成を表す概略図である。

## 【図 2】

図 1 の画像記録装置に備わる光沢センサの特性線図である。

## 【図 3】

図 1 の画像記録装置の主制御装置分を表すブロック図である。

## 【図 4】

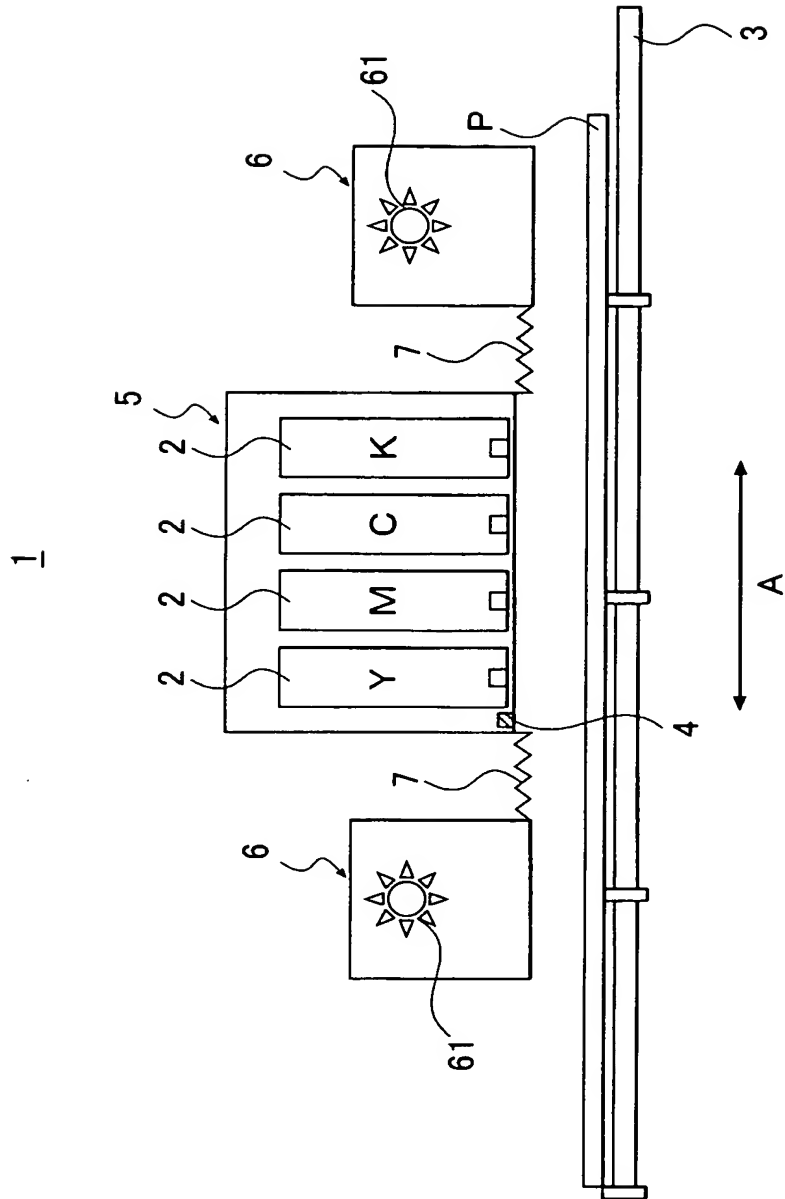
図 1 の画像記録装置の変形例をあらわす概略図である。

## 【符号の説明】

- |     |             |
|-----|-------------|
| 1   | 画像記録装置      |
| 2   | 記録ヘッド       |
| 4   | 光沢センサ（入力装置） |
| 1 0 | 制御装置        |
| 1 3 | 記憶部         |
| P   | 記録媒体        |

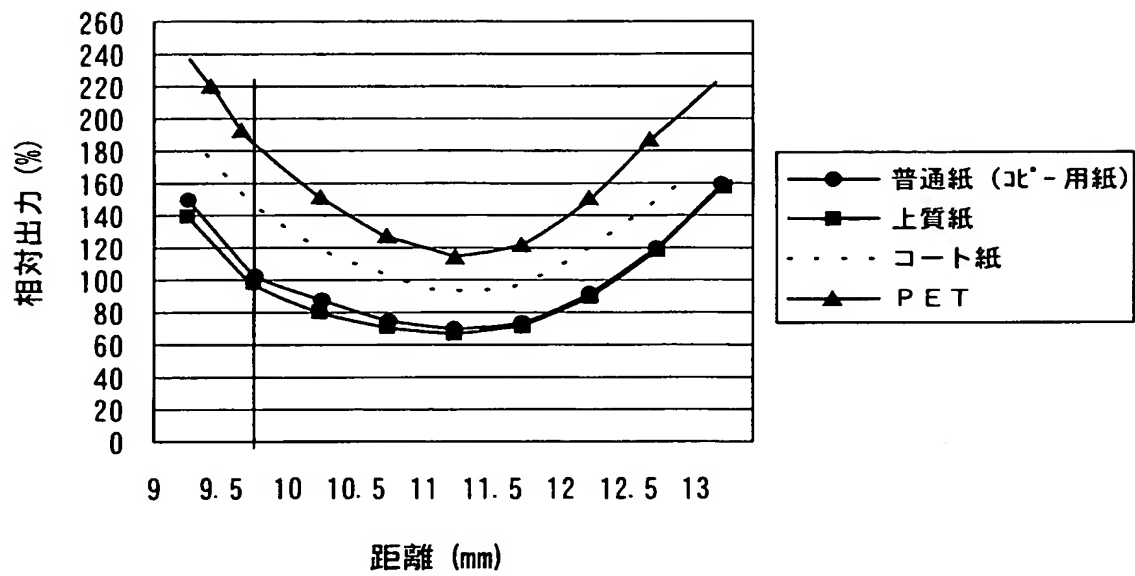
【書類名】 図面

【図 1】

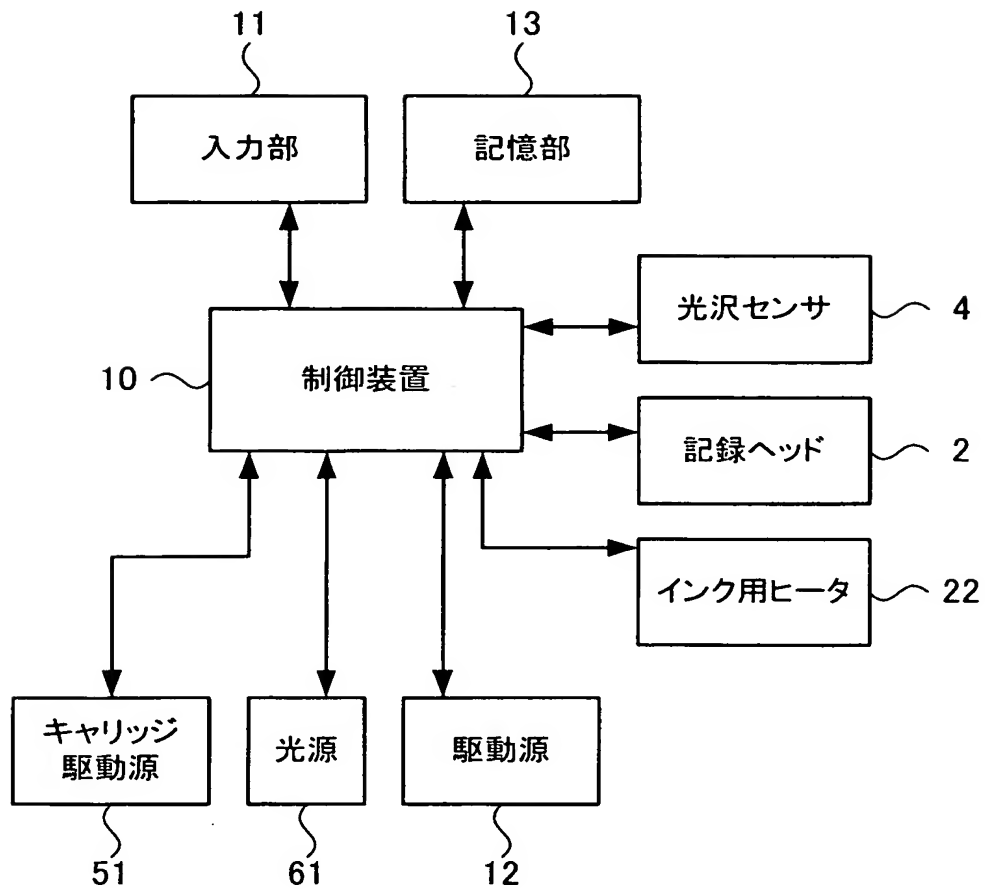


【図 2】

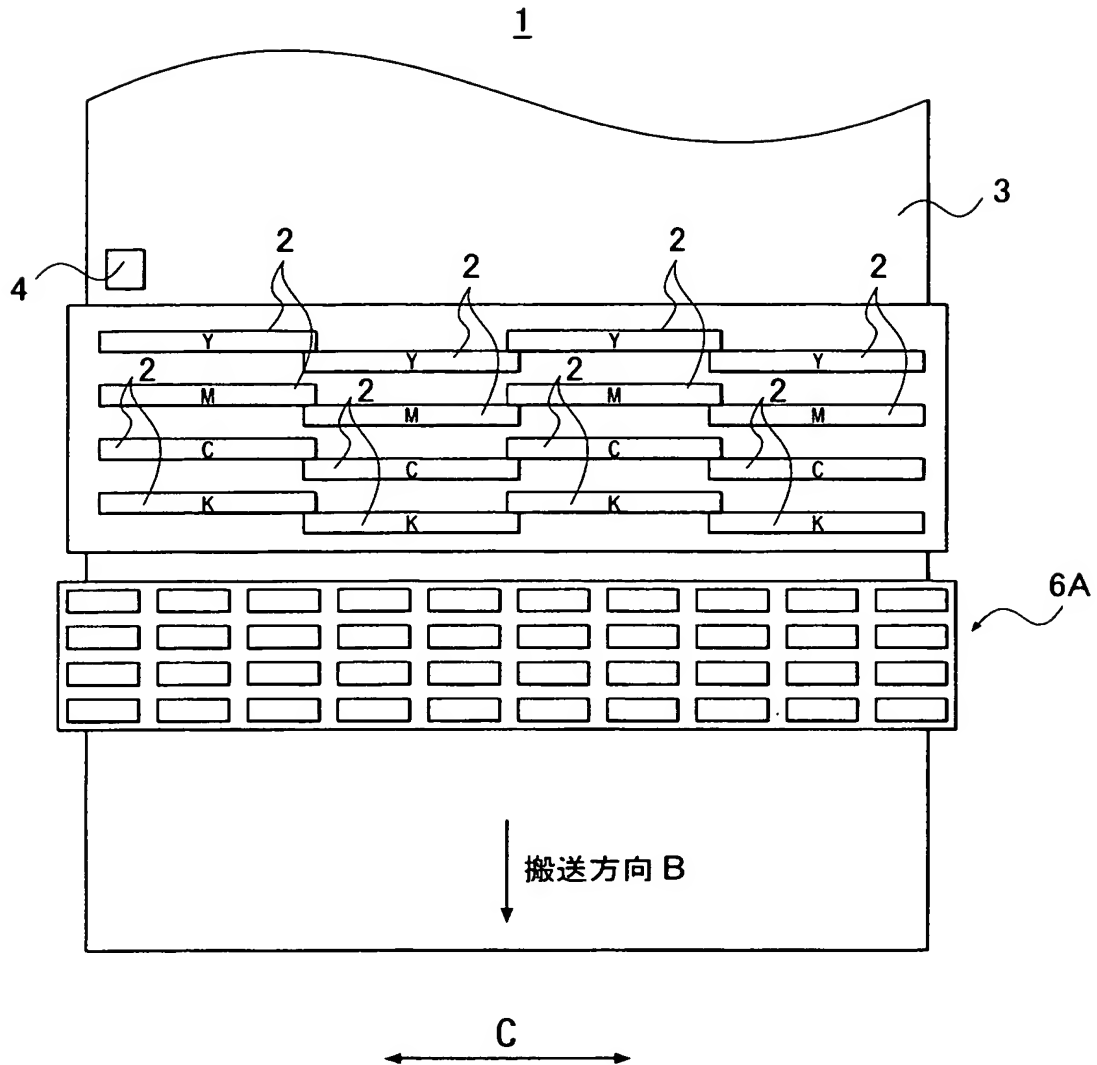
オムロン株式会社製 光沢センサ 特性



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 種類の異なる記録媒体であっても画質の安定化を図る。

【解決手段】 インクジェット方式の記録ヘッドにより、紫外線硬化型インクを記録媒体上に吐出して画像を形成し、次いで紫外線を照射することにより、記録媒体上に着弾したインクを硬化、定着させる画像記録方法である。この画像記録方法では、画像形成時における記録ヘッドの吐出条件が、記録媒体の種類毎に複数記憶される吐出条件の中から、使用される記録媒体の種類に応じて選択される。

。【選択図】 図 3

特願 2 0 0 3 - 0 9 1 1 1 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 1 2 7 0 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 4 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号  
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社